

2/9/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003667605

WPI Acc No: 1983-27577K/198312

XRAM Acc No: C83-027020

Bulky, non-tacky polyvinyl chloride polymer particle prodn. - by pptn. from soln. in heated moved non-solvent having specified temp.

Patent Assignee: CHEM WERKE HUELS AG (CHEM)

Inventor: GRUNDMANN R

Number of Countries: 010 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3135198	A	19830317				198312 B
EP 74495	A	19830323	EP 82107314	A	19820812	198313
US 4469818	A	19840904	US 82415509	A	19820907	198438
EP 74495	B	19850619				198525
DE 3264278	G	19850725				198531

Priority Applications (No Type Date): DE 3135198 A 19810905

Cited Patents: US 4166171

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 3135198	A		11		
------------	---	--	----	--	--

EP 74495	A	G			
----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL

EP 74495	B	G			
----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL

Abstract (Basic): DE 3135198 A

Bulky, particulate vinyl chloride polymers are prepd. by pptn. of a polymer soln. into a heated, moving non-solvent and distilling off the solvent. Non-solvent b.pt. is at least 100 deg.C at standard pressure. Non-solvent tmep. is 40-120 (60-100) deg.C above solvent b.pt. and lies at 100-180 deg.C.

The solvents include THF, cyclohexanone or mixts. used in PVC fibre prodn. the non-solvents may be glycols, polyhydric alcohols, carboxylic acids, aq. solns. of inorganic salts or aq. solns. of organic cpds. Pref. a PVC soln. in tetrahydrofuran is pptd in ethylene glycol at 120-150 deg.C PPtn. takes place esp. by spraying or spinning the polymer soln. through jets.

The prods. are used in making difficultly inflammable heat-insulators, as well as sound-insulators, cushioning or packaging materials for breakable goods. The process can be used in working up PVC waste. The pptes are obtd. as non-tacky, self-extinguishing flakes or fibres having bulk at 10-200 (20-80) g/l, and heat-conductivity 0.035-0.045 w/mK. Average particle wt. can be 100 to 0.01 (10 to 0.1) mg.

Title Terms: BULK; NON; TACKIFIER; POLYVINYL; CHLORIDE; POLYMER; PARTICLE; PRODUCE; PRECIPITATION; SOLUTION; HEAT; MOVE; NON; SOLVENT; SPECIFIED; TEMPERATURE

Derwent Class: A14; A35

International Patent Class (Additional): C08F-006/22; C08F-014/06;
C08F-047/08; C08J-001/26; C08J-003/14

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E02C; A10-G01; A11-A04; A11-C03; A12-D01; A12-P
; A12-R06

Plasdoc Codes (KS): 0036 0037 0209 0224 0229 2318 2329 2385 2393 2396 2401
2473 2507 2524 2542 2646 2651 3253 2665 2679 2697 2791 2844 0759 0760
2003 0761 3164 0789

Polymer Fragment Codes (PF):

001 013 03- 034 061 062 063 075 231 241 30& 316 332 368 381 393 398 402
403 408 414 419 421 427 44& 479 481 539 55& 575 581 592 593 597 600
604 606 613 617 681 688 727
002 013 03- 034 061 062 063 066 067 075 27& 30& 316 332 368 381 393 398
402 403 408 414 419 421 427 44& 479 481 539 55& 575 581 592 593 597
600 604 606 613 617 681 727

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3135198 A1**

⑤① Int. Cl. 3:
C08 F 14/06
C 08 F 6/22

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 31 35 198.0
5. 9. 81
17. 3. 83

㉚ Anmelder:
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

㉚ Erfinder:
Grundmann, Raban, Dr., 4370 Marl, DE

Behördeneigentum

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines voluminösen, teilchenförmigen Vinylchloridpolymeren**

Es handelt sich um die Herstellung eines voluminösen, teilchenförmigen Vinylchloridpolymeren durch Ausfällen einer Lösung des Polymeren in einem erwärmten bewegten Nichtlösemittel unter Abdestillieren des Lösemittels, wobei das Nichtlösemittel einen Siedepunkt $> 100^{\circ}\text{C}$ bei Normaldruck aufweist und die Temperatur des Nichtlösemittels 40 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes des Lösemittels liegt, jedoch 100°C nicht unter- und 180°C nicht überschreitet. Das voluminöse teilchenförmige Polymere eignet sich zur Herstellung von Dämmstoffen.
(31 35 198)

DE 3135198 A1

DE 3135198 A1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines voluminösen, teilchen-
förmigen Vinylchloridpolymeren durch Ausfällen einer
5 Lösung des Polymeren in einem erwärmten bewegten Nicht-
lösemittel unter Abdestillieren des Lösemittels,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Nichtlösemittel einen Siedepunkt $> 100^{\circ}\text{C}$ bei
Normaldruck aufweist und die Temperatur des Nichtlöse-
10 mittels 40 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes des
Lösemittels liegt, jedoch 100°C nicht unter- und
 180°C nicht überschreitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperatur des Nichtlösemittels 60 bis 100°C
oberhalb des Siedepunktes des Lösemittels liegt, je-
doch 100°C nicht unter- und 180°C nicht überschreitet.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Lösung von Polyvinylchlorid in Tetra-
hydrofuran bei 120 bis 160°C in Ethylenglykol aus-
fällt.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Ausfällen der Polymerlösung dadurch bewirkt
wird, daß man die Polymerlösung durch Düsen versprüht
30 oder verspinnt.

Verfahren zur Herstellung eines voluminösen, teilchenförmigen Vinylchloridpolymeren

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren, um ein voluminöses teilchenförmiges Polyvinylchlorid herzustellen, das als Dämmaterial verwendet werden kann.

- 5 Es ist Stand der Technik, Polymere aus ihrer Lösung auszufällen, indem man die Polymerlösung mit einer Flüssigkeit mischt, die das Polymere nicht löst. Dabei werden je nach Anordnung Pulver oder Fasern erhalten (s. z. B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage,
10 Band 7, Seite 296).

- Es ist auch bekannt, eine Polymerlösung in heißes, jedoch nicht kochendes Wasser einzudosieren, dabei das Lösungsmittel abzudampfen und das Polymere in wäßriger Suspension zu gewinnen (EP-A 11 416, Stauffer Chem. Comp.).
15 Schließlich ist auch ein Verfahren bekannt, bei dem die Polymerlösung auf den bewegten Film eines Nichtlösers getropft wird und das Lösungsmittel bei Temperaturen von vorzugsweise 70 bis 85 °C abgedampft wird (US-PS 4 166 171,
20 Goodyear Tire Rubber Comp.). Dieses Verfahren betrifft vorzugsweise die Aufarbeitung von Polyvinylchloridlösungen in Tetrahydrofuran durch Zugabe dieser Lösungen zu einer wäßrigen Salz- oder Glycerinlösung.

- 25 Die genannten Verfahren weisen folgenden Nachteil auf:

- Bei den oben genannten Temperaturen des Nichtlösers von ca. 70 bis 95 °C erfolgt die Verdampfung der Polymerlösung relativ langsam, so daß eine klebrige Zwischenstufe
30 auftritt; das führt zum Zusammenbacken des gefällten Polymermaterials und zu Abscheidungen an der Rührvorrichtung. Außerdem ist die Volumenzunahme des gefällten Polyvinylchlorids relativ gering.

- 35 Zi 1 der Erfindung ist es, ein voluminöses, lockeres,

nicht klebendes Fällungsprodukt zu erzeugen, das ein niedriges Schüttgewicht aufweist und als Wärmedämmmaterial eingesetzt werden kann. Eine weitere Forderung ist auf die Schwerbrennbarkeit des erzeugten Materials gerichtet.

Diese Aufgabenstellung wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren, wie es in den Patentansprüchen dargestellt ist.

Es war zu erwarten, daß durch den Temperaturschrumpf, wie er beispielsweise von Fasern bekannt ist, ein relativ kompaktes Material erhalten wird. Überraschenderweise wird dieser Effekt durch das rasche Verdampfen des Lösungsmittels überkompensiert, so daß ein voluminöses, nicht klebendes, teilchenförmiges Produkt resultiert.

Im einzelnen besteht das Verfahren aus folgenden Schritten: Herstellen der PVC-Lösung, Fällen in heißem Nichtlöser, Abtrennen und Trocknen des Produktes.

Als Ausgangsmaterial werden Homo- oder Copolymerisate des Vinylchlorids verwendet. Comonomere, wie Vinylacetate, Acrylate, Vinylether, Acrylnitril, Maleinsäure, Fumarsäureester, Vinylidenchlorid, Propylen, Ethylen können bis zu 20 Molprozent im Polyvinylchlorid enthalten sein. Außerdem eignen sich nachchlorierte PVC-Typen mit Chlorgehalten bis zu 65 % besonders für das Verfahren.

Die Homo- und Copolymerisate des Vinylchlorids können durch alle bekannten Methoden hergestellt werden, z. B. durch Massepolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensions-, Mikrosuspensionspolymerisation und Lösungspolymerisation, wie sie in der Monographie "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate" von H. Kainer, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York (1965) beschrieben sind, und zwar die Massepolymerisation auf Seite 7 bis 10, die Emulsionspolymerisation auf den Seiten

34 bis 59, die Suspensionspolymerisation auf den Seiten 12 bis 34 und die Lösungspolymerisation auf den Seiten 10 bis 11.

- 5 Die Polymeren werden in geeigneten Lösemitteln, die einen Siedepunkt unter 160 °C, vorzugsweise unter 100 °C, bei Normaldruck aufweisen sollten, gelöst.

- Als Lösemittel eignen sich beispielsweise Ether, wie
- 10 Tetrahydrofuran, Dibutylether, Dioxan, Ester, wie Ethylacetat, Ethylpropionat, Ethylencarbonat, Ketone, wie Aceton, Cyclohexanon, Methylethylketon, Methylisobutylketon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, Cyclopentanon, Chlorkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Tetrachlorethan,
- 15 Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Aromaten, wie Benzol, Toluol, oder polare Flüssigkeiten, wie Schwefelkohlenstoff, die in reiner Form oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden die Lösungsmittel, die aus der Faserherstellung von PVC bekannt sind,
- 20 eingesetzt, z. B. Tetrahydrofuran (THF), Cyclohexanon oder Mischungen, wie THF/Butylacetat, THF/Methylenchlorid, CS₂/Aceton, CS₂/Methylenchlorid, Aceton/Benzol.

- Die Lösungen sollten Konzentrationen von 1 bis 25 Ge-
- 25 wichtsprozent aufweisen; vorzugsweise verwendet man eine 5- bis 15 %ige Lösung in Tetrahydrofuran.

- Als Nichtlösemittel eignen sich Flüssigkeiten, die Poly-
- 30 vinylchlorid weder lösen noch anquellen und einen Siedepunkt > 100 °C, vorzugsweise > 120 °C, bei Normaldruck aufweisen. Gute Ergebnisse erzielt man mit Glykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyglykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Alkoholen, wie n-Hexanol, Carbonsäuren, wie
- 35 Essigsäure oder Propionsäure.

Auch die Verwendung der wäßrigen Lösungen von anorganischen Salzen, wie z. B. von NaCl, CaCl₂, KNO₃, MgSO₄, Na-

acetat oder von wäßrigen Lösungen organischer Zusätze, wie z. B. von Mischungen Glykol/Wasser, Glycerin/Wasser, ist mit gutem Ergebnis möglich.

- 5 Der Nichtlöser wird bei 100 bis 180 °C vorgelegt, vorzugsweise verwendet man Glykol bei einer Temperatur von 120 bis 160 °C.

- 10 Kennzeichnend für das Verfahren ist, daß die Temperatur des Nichtlösers unabhängig vom gewählten Druck 40 bis 120 °C und vorzugsweise 60 bis 100 °C über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegt.

- 15 Die Fällung des PVC kann in sehr unterschiedlichen Apparaturen durchgeführt werden. So gewinnt man das voluminöse Material am einfachsten, indem man die PVC-Lösung in die gerührte, aufgeheizte Vorlage des Nichtlösers tropft und das Lösungsmittels abdestilliert und kondensiert. Besonders günstige Ergebnisse hinsichtlich des
- 20 Raumgewichtes werden erhalten, wenn die PVC-Lösung mit Hilfe einer Einstoff- oder Zweistoffdüse unter Druck oder mit Treibgas bzw. Treibdampf versprüht wird. Die Zugabe der Polymerlösung erfolgt also vorteilhaft in Tropfenform, als dünner Strahl oder als Nebel.

- 25 Die Schüttdichte des Fällungsproduktes wird durch die Temperatur des Nichtlösers, die Konzentration der PVC-Lösung, die Art der Dosiervorrichtung und der Mischvorrichtung beeinflußt. Obwohl sich keine strengen Regeln
- 30 zur Erzielung des maximalen Schüttvolumens aufstellen lassen, gilt, daß die Senkung der Konzentration der PVC-Lösung und die Zudosierung in feinverteilter Form zu niedrigen Schüttdichten führen, während für die Temperatur des Nichtlösers im beanspruchten Temperaturbereich ein
- 35 von den Versuchsparametern abhängiges Optimum ermittelt werden kann, das im allgemeinen bei 120 bis 160 °C liegt.

Der Nichtlöser wird durch eine übliche Rührvorrichtung oder in Form eines ablaufenden Flüssigkeitsfilmes in Be-

wegung gehalten. Das Verfahren kann chargenweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Die Anwendung von Druck oder Vakuum bei der Fällung ist möglich, jedoch ist die Arbeitsweise bei Normaldruck bevorzugt.

5

Die Abtrennung des ausgefällten, voluminösen Polyvinylchlorids erfolgt durch Filter, Siebvorrichtungen oder Zentrifugieren. Restes des Nichtlösemittels können durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Das Trocknen erfolgt durch Verblasen mit Luft, Vakuumtrocknen, Aufheizen bis 120 °C oder einer Kombination der genannten Möglichkeiten.

Die Verwendung von Wärme- bzw. Lichtstabilisatoren vor oder nach der Fällung ist in vielen Fällen vorteilhaft. Beispiele sind: zinnorganische Verbindungen, Epoxyverbindungen, Benzotriazole, Triazin-derivate, Salicylsäurederivate und sterisch gehinderte Amine.

Das Fällungsprodukt liegt in Form von Flocken oder Fasern vor und weist Schüttgewichte von 10 bis 200 g/l, vorzugsweise von 20 bis 80 g/l, auf. Durch Mahlen in einer Mühle kann es in beliebig feine Teilchen zerkleinert werden, jedoch ist damit eine Erhöhung des Schüttgewichtes verbunden.

25

Die Schüttdichten wurden durch Einfüllen des Fällungsproduktes in einen 1 l-Standzylinder (30 cm Höhe) ohne Rütteln oder Verdichten und anschließendes Auswiegen ermittelt.

30

Das Gewicht der gefällten PVC-Partikel ist naturgemäß von der Konzentration der Lösung und der Dosiervorrichtung abhängig. Die einzelnen Partikel wiegen weniger als 1 g, vorzugsweise weniger als 0,1 g. Die Mehrzahl der Teilchen liegt im Bereich 100 bis 0,01 mg, vorzugsweise 10 bis 0,1 mg. Bei gemahlenen Produkten liegt das maximale Partikelgewicht unter 10 mg, vorzugsweise unter 1 mg. Die Mehrzahl der Teilchen liegt im Bereich 1 bis 0,0001 mg, vor-

35

zugsweise 0,1 bis 0,001 mg.

5 Lose Schüttungen des Materials haben eine Wärmeleitfähigkeit von $R = 0,035$ bis $0,045$ $[\text{W/mK}]$. Das voluminöse Material weist ebenso wie Hart-PVC selbstverlöschende Eigenschaften auf.

10 Die erhaltenen Materialien dienen zur Herstellung von schwerbrennbaren Wärmedämmstoffen sowie zur Schallisolation, Polsterung oder Verpackung zerbrechlicher Güter. Sie können in Form loser Teilchen oder zu Schaumstoffen verbunden vorliegen. Natürlich ist auch die Kombination mit anderen Dämm- und Füllstoffen sowie die Herstellung von mehrschichtigen Verbundmaterialien möglich. Das Ver-
15 fahren kann insbesondere zur Aufarbeitung von PVC-Abfällen eingesetzt werden.

Beispiel 1

20 A) Herstellung des Polyvinylchlorids:

In einem Druckautoklav werden 2 700 Teile Vinylchlorid in Gegenwart von 4 650 Teilen Wasser, 0,2 Teilen eines Celluloseethers, 0,11 Teilen eines Teilesters eines Polyols und 0,2 Teilen Dilauroylperoxid bei 55°C und
25 einem Druck von 8 atü unter Rühren 8 Stunden polymerisiert. Der Autoklav wird auf Normaldruck entspannt und 30 Minuten auf 150 Torr evakuiert. K-Wert: 70.

30 B) In einer 4 l-Rührapparatur mit Tropftrichter und Destillationsbrücke werden 2 l Ethylenglykol auf 150°C aufgeheizt. Man tropft bei dieser Temperatur unter Rühren im Verlauf von 2 Stunden eine Lösung von 50 g Polyvinylchlorid in 950 g Tetrahydrofuran (= 5 %ige Lösung) zu. Während Tetrahydrofuran abdestilliert und
35 kondensiert wird, scheidet sich das Polyvinylchlorid in flockiger Form ab. Es wird filtriert, mit Wasser

und Methanol gewaschen und im Vakuumheizschrank bei Temperaturen bis 100 °C getrocknet. Ethylenglykol und Tetrahydrofuran sind für weitere Versuche wieder verwendbar. Ausbeute: 49 g Polyvinylchlorid; Schüttdichte: 40 g/l. Die größten PVC-Partikel wiegen 0,1 bis 0,2 g. Die Auswaage von 50 durchschnittlichen Teilchen ergab 300 mg, das ergibt ein mittleres Teilchengewicht von 6 mg.

10 Vergleichsversuch

Bei gleicher Arbeitsweise, jedoch einer Temperatur des Ethylenglykols von 95 bis 100 °C, destilliert nur sehr wenig Tetrahydrofuran über, das Polyvinylchlorid fällt klebrig aus und wickelt sich um den Rührer.

Beispiel 2 a

In einem 6 l-Rührkolben mit Tropftrichter und Destillationsaufsatz werden 3 l Glykol und 1 l Wasser bei 120 °C vorgelegt. Eine Lösung von 50 g PVC in 950 g Tetrahydrofuran wird unter Rühren zugetropft. Während das abgedampfte THF in der Destillationsvorlage aufgefangen wird, scheidet sich das PVC in Form feiner Flocken ab. Nach dem Abtrennen über eine Nutsche, dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen im Heißluftofen bei 100 °C erhält man ein voluminöses, weißes Material der Schüttdichte 18 g/l.

Durch Mahlen in einer Stiftsmühle (Fa. Alpine, Typ 160 Z) steigt die Schüttdichte auf 22 g/l an. Das Gewicht von 100 Teilchen beträgt 0,2 mg, d. h. die Teilchen wiegen im Mittel 0,002 mg.

Beispiel 2 b

Entsprechend Beispiel 1 wird eine Lösung von 50 g Polyvinylchlorid in 720 g Tetrahydrofuran und 230 g Methylenchlorid in 2 l Ethylenglykol bei 140 °C ausgefällt. Die

- 9 -

Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1. Schüttdichte:
31 g/l.

Beispiel 3

5

Ein Kilogramm einer 15 %igen Lösung von Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran wird mit Hilfe einer Kolbenpumpe über Metalleitungen mit 5 bar Druck durch eine 0,2 mm Düse in eine Vorlage aus 2 l Ethylenglykol (von 160 °C) gesprüht. Das Glykol befindet sich in einem 4 l-Rührkolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke und -vorlage zum Auffangen des abdestillierten Tetrahydrofurans. Nach dem Abkühlen des Glykols wird das voluminöse Fällungsprodukt durch ein feinmaschiges Sieb abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen 146 g gefälltes Polyvinylchlorid mit der Schüttdichte 36 g/l.

Beispiel 4

Ein Liter einer 5 %igen Lösung von Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran wird entsprechend Beispiel 3 mit 3 bar Druck über eine 0,1 mm Düse als feiner Strahl in eine 135 °C heiße, gerührte Glykolvorlage dosiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie in den vorangegangenen Beispielen. Man erhält ein feinfaseriges Material der Schüttdichte 22 g/l.

Beispiel 5

Eine 10 %ige Lösung von nachchloriertem Polyvinylchlorid (Chlorgehalt: 65 %) in Tetrahydrofuran wird in einer Apparatur entsprechend Beispiel 1 bei 120 °C, 140 °C und 160 °C in Ethylenglykol getropft. Nach dem Abtrennen, Waschen und Trocknen erhält man folgende Schüttdichten:

35

Temperatur des Glykols: 120 °C	Schüttdichte: 87 g/l
140 °C	83 g/l
160 °C	120 g/l

Beispiel 6

- 1 000 g einer 5 %igen Tetrahydrofuranlösung eines Copoly-
merisats aus Vinylchlorid/Vinylacetat (95/5) werden gemäß
5 Beispiel 1 bei 130 °C in Glykol ausgefällt. Nach dem Ab-
trennen, Waschen und Trocknen erhält man 48,5 g eines
flockigen, elastischen Materials. Schüttdichte: 29 g/l.

